

METHOD FOR PURIFYING ACRYLIC ACID AND METHACRYLIC ACID

Publication number: WO9801415 (A1)

Publication date: 1998-01-15

Inventor(s): ECK BERND [DE]; MACHHAMMER OTTO [DE]; PROLL THEO [DE]; SCHLIEPHAKE VOLKER [DE] +

Applicant(s): BASF AG [DE]; ECK BERND [DE]; MACHHAMMER OTTO [DE]; PROLL THEO [DE]; SCHLIEPHAKE VOLKER [DE] +

Classification:






- **international:** *C07C57/04; C07C51/21; C07C51/43; C07C57/05; C07C57/07; C07C51/16; C07C51/42; C07C57/00;* (IPC1-7); C07C57/04; C07C51/43

- **European:** C07C51/43

Application number: WO1997EP03630 19970709



Priority number(s): DE19961027847 19960710

Also published as:

 DE19627847 (A1)
 US6596901 (B1)
 TW546286 (B)
 KR20000023682 (A)
 JP2000514077 (T)

more >>

Cited documents:

 EP0616998 (A1)
 DE2606364 (A1)

Abstract of **WO 9801415 (A1)**

Disclosed is a method of preparing acrylic acid or methacrylic acid by: (a) preparing a gaseous product mixture having essentially the composition of a reaction mixture of catalytic gas-phase oxidation of C3/C4 alkanes, alkenes, alkanols and/or alkanals and/or precursors thereof to form acrylic acid or methacrylic acid, characterized by (b) condensation of the product mixture, (c) crystallization of the acrylic acid or methacrylic acid from the solution obtained in stage (b), and (d) extraction of the resulting crystals from the mother liquor.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 57/04, 51/43</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/01415</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Januar 1998 (15.01.98)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/03630</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 9. Juli 1997 (09.07.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 27 847.3 10. Juli 1996 (10.07.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ECK, Bernd [DE/DE]; Stahlstrasse 11, D-68519 Viernheim (DE). MACHHAM- MER, Otto [AT/DE]; Schwarzwaldstrasse 25, D-68163 Mannheim (DE). PROLL, Theo [DE/DE]; Robert-Stolz- Strasse 4, D-67098 Bad Dürkheim (DE). SCHLIEPHAKE, Volker [DE/DE]; Kaiser-Konrad-Strasse 29, D-67105 Schif- ferstadt (DE).</p> <p>(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle et al., Theodor- Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, CZ, JP, KR, MX, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: METHOD FOR PURIFYING ACRYLIC ACID AND METHACRYLIC ACID</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON ACRYLSÄURE UND METHACRYLSÄURE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Disclosed is a method of preparing acrylic acid or methacrylic acid by: (a) preparing a gaseous product mixture having essentially the composition of a reaction mixture of catalytic gas-phase oxidation of C₃/C₄ alkanes, alkenes, alkanols and/or alkanals and/or precursors thereof to form acrylic acid or methacrylic acid, characterized by (b) condensation of the product mixture, (c) crystallization of the acrylic acid or methacrylic acid from the solution obtained in stage (b), and (d) extraction of the resulting crystals from the mother liquor.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure oder Methacrylsäure durch: (a) Herstellung eines gasförmigen Produktgemischs, das im wesentlichen die Zusammensetzung eines Reaktionsgemischs der katalytischen Gasphasenoxidation von C₃-/C₄-Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen und/oder -Alkanalen und/oder Vorstufen davon zu Acrylsäure bzw. Methacrylsäure hat, gekennzeichnet durch (b) Kondensation des Produktgemischs, (c) Kristallisation der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure aus der in Stufe (b) erhaltenen Lösung und (d) Abtrennung der erhaltenen Kristalle aus der Mutterlauge.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Türkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

5

VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON ACRYLSÄURE UND METHACRYLSÄURE

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure und Methacrylsäure.

Acrylsäure ist eine bedeutende Grundchemikalie. Aufgrund ihrer sehr reaktionsfähigen Doppelbindung sowie der Säurefunktion eignet sie sich insbesondere als Monomeres zur Herstellung von Polymerisaten. Von der hergestellten Menge an Acrylsäuremonomeren wird der größere Teil vor der Polymerisation - zu z.B. Klebstoffen, Dispersionen oder Lacken - verestert. Nur der kleinere Teil der hergestellten Acrylsäuremonomeren wird direkt - zu z.B. "Superabsorbent" - polymerisiert. Während im allgemeinen bei der direkten Polymerisation der Acrylsäure Monomere hoher Reinheit benötigt werden, sind die Anforderungen an die Reinheit der Acrylsäure nicht so hoch, wenn diese vor der Polymerisation verestert wird.

Es ist allgemein bekannt, daß Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff an im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 200 und 400 °C zweistufig über Acrolein hergestellt werden kann (vgl. z.B. DE-A-1 962 431, DE-A-2 943 707, DE-C-1 205 502, DE-A-195 08 558, EP-A-0 257 565, EP-A-0 253 409, DE-A-2 251 364, EP-A-0 117 146, GB-B-1 450 986 und EP-A-0 293 224). Hierbei werden oxidische Mehrkomponenten-Katalysatoren z.B. auf der Basis von Oxiden der Elemente Molyb-

30

dän, Bismut und Eisen (in der 1. Stufe) bzw. Molybdän und Vanadium (in der 2. Stufe) eingesetzt.

Aus DE-C-2 136 396 ist bekannt, die Acrylsäure aus den bei der katalytischen Oxidation von Propen bzw. Acrolein erhaltenen Reaktionsgasen durch Gegenstromabsorption mit einem Gemisch aus 75 Gew.-% Diphenylether und 25 Gew.-% Diphenyl abzutrennen. Weiterhin ist aus DE-A-2 449 780 das Abkühlen des heißen Reaktionsgases durch Teilverdampfen des Lösungsmittels in einem Direktkondensator (Quenchapparat) vor der Gegenstromabsorption bekannt. Problematisch ist hierbei sowie bei weiteren Verfahrensschritten der Anfall von Feststoffen in den Apparaten, der die Anlagenverfügbarkeit reduziert. Gemäß DE-A-4 308 087 kann dieser Feststoffanfall dadurch reduziert werden, indem man dem relativ unpolaren Lösungsmittelgemisch aus Diphenylether und Diphenyl ein polares Lösungsmittel wie Dimethylphthalat in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-% zufügt.

Neben der oben beschriebenen Absorption des die Acrylsäure enthaltenden Reaktionsprodukts in ein hochsiedendes Lösungsmittelgemisch sehen andere bekannte Verfahren eine Totalkondensation von Acrylsäure und des weiterhin bei der katalytischen Oxidation entstehenden Reaktionswassers vor. Dabei entsteht eine wäßrige Acrylsäurelösung, die über Destillation mit einem azeotropen Mittel (vgl. DE-C-3 429 391, JP-A-1 124 766, JP-A-7 118 766, JP-A-7 118 966-R, JP-A-7 118 968-R und JP-A-7 241 885) oder über ein Extraktionsverfahren (vgl. DE-A-2 164 767, JP-A-5 81 40-039, JP-A-4 80 91 013) weiter aufgearbeitet werden kann. In EP-A-0 551 111 wird das mittels katalytischer Gasphasenoxidation hergestellte Gemisch von Acrylsäure und Nebenprodukten mit Wasser in einem Absorptionsturm in Berührung gebracht und die erhaltene wäßrige Lösung in Anwesenheit eines Lösungsmittels, das mit polaren Leichtsiedern wie Wasser oder Essigsäure ein Azeotrop bildet, destilliert. DE-C-2 323 328 beschreibt die Abtrennung von

Acrylsäure aus einer angesäuerten, wäßrigen Butanol-Acrylsäure-Veresterungsablauge durch Extraktion mit einem speziellen Gemisch organischer Lösungsmittel.

5 Nachteilig bei den oben beschriebenen Verfahren ist, daß zur Extraktion oder Absorption ein organisches Lösungsmittel verwendet wird, das in einer weiteren Verfahrensstufe wie eine Rektifikation bei hoher thermischer Belastung wieder abgetrennt wird. Hierbei besteht die Gefahr einer Polymerisierung der Acrylsäure.

10 JP-A-7 082 210 beschreibt ein Verfahren zur Reinigung von Acrylsäure, die neben Acrylsäure Essigsäure, Propionsäure, Acrolein und Furfural enthält. Bei diesem Verfahren wird nach Zugabe von Wasser eine Kristallisation im Vakuum durchgeführt, wobei nach Abtrennung und Waschen der Acrylsäure-
15 kristalle eine Reinheit von 99,6% erreicht wird. Das japanische Patent 45-32417 offenbart ein Verfahren, bei dem eine wäßrige Acrylsäurelösung bzw. Methacrylsäurelösung, die zusätzlich Essigsäure und Propionsäure enthält, mit Heptan oder Toluol extrahiert wird und anschließend Wasser durch Destillation aus dem Extrakt entfernt wird. In der nächsten Stufe wird der ver-
20 bleibende Extrakt auf -20 bis -80 °C abgekühlt, um eine Kristallisation von Acrylsäure bzw. Methacrylsäure herbeizuführen. Die Kristalle werden abgetrennt, und die Mutterlauge wird dem Extraktionsprozeß rückgeführt. Gemäß dieser Patentschrift ist die Verwendung eines organischen Lösungs- bzw. Extraktionsmittels notwendig, da ansonsten die Lösung, wenn sie abgekühlt
25 wird, sich verfestigt, ohne daß Kristalle ausfallen. Nachteilig bei diesem Verfahren ist neben dem Zusatz eines organischen Lösungsmittels, daß zur Abtrennung von Wasser eine Destillation durchgeführt werden muß. Das kanadische Patent 790 625 betrifft einen weiteren Reinigungsprozeß für Rohacrylsäure durch fraktionierte Kristallisation. Dabei wird im Falle von
30 Propionsäure als Hauptverunreinigung der Rohacrylsäure die Temperatur nicht

unter die peritektische Temperatur des Systems Acrylsäure-Propionsäure abgesenkt, während im Falle von Essigsäure als Hauptverunreinigung die Temperatur nicht unter die eutektische Temperatur des Systems Acrylsäure-Essigsäure abgesenkt wird. Die zur Kristallisation eingesetzte Acrylsäure wird
5 hierbei nach herkömmlichen Verfahren hergestellt, zum Beispiel durch Gasphasenoxidation von Propen oder Acrolein, und anschließend einer Vorreinigung durch herkömmliche bekannte Verfahren, z.B. Extraktion, unterworfen. Gemäß den Angaben der Patentschrift wird die Kristallisation der Acrylsäure vorzugsweise im wesentlichen in Abwesenheit von Wasser durch-
10 geführt.

In EP-A-0 616 998 wird ein Verfahren zur Reinigung von Acrylsäure mittels einer Kombination von dynamischer und statischer Kristallisation beschrieben, wobei als Einsatzprodukt vorgereinigte Acrylsäure, zum Beispiel
15 destillativ vorgereinigte Acrylsäure, verwendet wird.

Den in den obigen Dokumenten beschriebenen Verfahren ist gemeinsam, daß sie eine Vorreinigung der Acrylsäure vor der Kristallisation erfordern. Da bei der Vorreinigung in der Regel organische Lösungsmittel eingesetzt
20 werden, die anschließend bei hoher thermischer Belastung wieder abgetrennt werden, besteht hierbei immer das Problem einer unerwünschten Polymerisation der Acrylsäure.

Aus EP-A-0 002 612, das ein Verfahren zur Reinigung von in wäßriger
25 Lösung vorliegender Acrylsäure durch fraktionierte Kristallisation betrifft, ist der Zusatz von Salzen zur Acrylsäurelösung bekannt, um das Eutektikum Wasser-Acrylsäure aufzubrechen, das bei 63% Volumengehalt Acrylsäure liegt.

EP-A-0 675 100 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung α , β - ungesättigter C_3 - C_6 -Carbonsäuren, z. B. Methacrylsäure, durch oxidative Dehydrierung der entsprechenden gesättigten C_3 - C_6 -Carbonsäure gefolgt von Schmelzkristallisation mit anschließend fraktionierter Destillation oder gefolgt von fraktionierter Destillation mit anschließender Schmelzkristallisation.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren zu schaffen, bei dem Acrylsäure oder Methacrylsäure ohne aufwendige Verfahrensstufen in hoher Reinheit erhalten wird.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Acrylsäure oder Methacrylsäure aus einem gasförmigen Produktgemisch, das einer Kondensation unterzogen wird, direkt aus der bei der Kondensation entstehenden Lösung auskristallisiert werden kann. Insbesondere wurde gefunden, daß es hierzu keiner weiteren Reinigungsstufe und keines Zusatzes von Hilfsstoffen bedarf.

Somit betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure oder Methacrylsäure durch:

- 20 (a) Herstellung eines gasförmigen Produktgemischs, das im wesentlichen die Zusammensetzung eines Reaktionsgemischs der katalytischen Gasphasenoxidation von C_3 -/ C_4 -Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen und/oder -Alkanalen und/oder Vorstufen davon zu Acrylsäure oder Methacrylsäure hat, gekennzeichnet durch
- 25 (b) Kondensation des gasförmigen Produktgemischs,
- (c) Kristallisation der Acrylsäure oder Methacrylsäure aus der in Stufe (b) erhaltenen Lösung und
- (d) Abtrennung der erhaltenen Kristalle aus der Mutterlauge.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird wenigstens ein Teil der Mutterlauge in die Stufe (c) zurückgeführt (Stufe (e)). Weitere bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung, den Unteransprüchen, der Figur und dem Beispiel.

5

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Acrylsäure bzw. Methacrylsäure direkt und unmittelbar ohne weitere Zwischen- oder Reinigungsstufen und ohne Zusatz von Hilfsstoffen aus der Lösung auskristallisiert, die bei der Kondensation des Produktgemischs entsteht. Dieses Produktgemisch hat
10 im wesentlichen die Zusammensetzung eines bei der katalytischen Gasphasenoxidation zu der Säure entstehenden Reaktionsprodukts.

Die einzige Figur zeigt ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

15

Stufe (a):

In Stufe (a) wird ein gasförmiges Produktgemisch hergestellt, das im wesentlichen die Zusammensetzung eines Reaktionsgemischs der katalytischen Gasphasenoxidation von C₃- bzw. C₄-Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen und/oder -Alkanalen und/oder Vorstufen davon zu Acrylsäure oder Methacrylsäure hat. Besonders vorteilhaft wird das gasförmige Produktgemisch durch katalytische Gasphasenoxidation von Propen, Acrolein, tert.-Butanol, Isobuten,
20 Isobutan, Isobutyraldehyd, Methacrolein, Isobuttersäure, oder Methyl-tert.-butylether hergestellt. Als Ausgangsverbindungen können alle Vorstufen der genannten Verbindungen verwendet werden, bei denen sich die eigentliche C₃-/C₄-Ausgangsverbindung erst intermediär während der Gasphasenoxidation bildet. Beispielhaft genannt für die Herstellung der Methacrylsäure sei
25 Methyl-tert.-butylether oder Isobuttersäure.
30

Besonders vorteilhaft ist die katalytische Gasphasenreaktion von Propen und/- oder Acrolein zu Acrylsäure mit molekularem Sauerstoff nach bekannten Verfahren, insbesondere wie sie in den oben genannten Druckschriften beschrieben sind. Vorzugsweise wird hierbei bei Temperaturen zwischen 200 und 450 °C und ggf. erhöhtem Druck gearbeitet. Vorzugsweise werden als
5 heterogene Katalysatoren oxidische Mehrkomponenten-Katalysatoren auf der Basis der Oxide von Molybdän, Bismut und Eisen in der 1. Stufe (Oxidation von Propen zu Acrolein) und der Oxide von Molybdän und Vanadium in der 2. Stufe (Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure) eingesetzt. Wird
10 Propan als Ausgangsstoff verwendet, so kann dieses zu einem Propen-/Propan-Gemisch umgesetzt werden durch: katalytische Oxidehydrierung, wie z. B. in Catalysis Today 24 (1995), 307 - 313 oder US-A-5 510 558 beschrieben; durch homogene Oxidehydrierung, wie z. B. in CN-A-1 105 352 beschrieben; oder durch katalytische Dehydrierung, wie z. B. in EP-A-0 253
15 409, EP-A-0 293 224, DE-A-195 08 558 oder EP-A-0 117 146 beschrieben. Bei Einsatz eines Propen-/Propan-Gemischs wirkt Propan als Verdünnungsgas. Geeignete Propen-/Propan-Gemische sind auch Raffineriepropen (70 % Propen und 30 % Propan) oder Crackerpropen (95 % Propen und 5 % Propan). Grundsätzlich können Propen-/Propan-Gemische wie die o. g. mit
20 Sauerstoff oder Luft oder einem Gemisch aus Sauerstoff und Stickstoff jeder Zusammensetzung zu Acrolein und Acrylsäure oxidiert werden.

Die Umsetzung von Propen zu Acrylsäure ist stark exotherm. Das Reaktionsgas, das neben den Edukten und Produkten vorteilhafterweise ein
25 inertes Verdünnungsgas, z.B. Kreisgas (siehe unten), Luftstickstoff, einen oder mehrere gesättigte C₁-C₆-Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methan und/oder Propan und/oder Wasserdampf enthält, kann daher nur einen kleinen Teil der Reaktionswärme aufnehmen. Obwohl die Art der verwendeten Reaktoren an sich keiner Beschränkung unterliegt, werden meist Rohr-
30 bündelwärmetauscher verwendet, die mit dem Oxidationskatalysator gefüllt

sind, da bei diesen der überwiegende Teil der bei der Reaktion freiwerdenden Wärme durch Konvektion und Strahlung an die gekühlten Rohrwände abgeführt werden kann.

- 5 Bei der katalytischen Gasphasenoxidation wird nicht reine Acrylsäure, sondern ein gasförmiges Gemisch erhalten, das neben der Acrylsäure als NebenkompONENTEN im wesentlichen nicht umgesetztes Acrolein und/oder Propen, Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff, Propan, Sauerstoff, Essigsäure, Propionsäure, Formaldehyd, weitere Aldehyde und Maleinsäurean-
- 10 hydrid enthalten kann. Üblicherweise enthält das Reaktionsproduktgemisch, jeweils bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch, 1 bis 30 Gew.-% Acrylsäure, 0,05 bis 1 Gew.-% Propen und 0,05 bis 1 Gew.-% Acrolein, 0,05 bis 10 Gew.-% Sauerstoff, 0,05 bis 2 Gew.-% Essigsäure, 0,01 bis 2 Gew.-% Propionsäure, 0,05 bis 1 Gew.-% Formaldehyd, 0,05 bis 2 Gew.-%
- 15 % Aldehyde, 0,01 bis 0,5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid und 20 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 98 Gew.-% inerte Verdünnungsgase. Als inerte Verdünnungsgase sind insbesondere gesättigte C_1 - C_6 -Kohlenwasserstoffe, wie 0 bis 90 Gew.-% Methan und/oder Propan, daneben 1 bis 30 Gew.-% Wasserdampf, 0,05 bis 15 Gew.-% Kohlenoxide und 0 bis 90
- 20 Gew.-% Stickstoff, jeweils bezogen auf 100 Gew.-% Verdünnungsgas, enthalten.

- Die Methacrylsäure kann analog zu Acrylsäure durch katalytische Gasphasenreaktion von C_4 -Ausgangsverbindungen mit molekularem Sauerstoff hergestellt
- 25 werden. Besonders vorteilhaft ist die Methacrylsäure, z. B. durch katalytische Gasphasenoxidation von Isobuten, Isobutan, tert.-Butanol, Isobutyraldehyd, Methacrolein oder Methyl-tert.-butylether erhältlich. Als Katalysatoren werden ebenfalls übergangsmetallische Mischoxidkatalysatoren (z. B. Mo, V, W und/oder Fe) verwendet. Besonders geeignete Verfahren sind solche, bei
- 30 denen die Herstellung ausgehend von Methacrolein erfolgt, insbesondere

dann, wenn das Methacrolein durch gasphasenkatalytische Oxidation von tert.-Butanol, Isobutan oder Isobuten oder durch Umsetzung von Formaldehyd mit Propionaldehyd gemäß EP-B-0 092 097 oder EP-B-0 058 927 erzeugt wird. Somit besteht auch die Möglichkeit, Methacrylsäure zweistufig herzustellen durch (1) Kondensation von Propionaldehyd mit Formaldehyd (in Gegenwart eines sekundären Amins als Katalysator) zu Methacrylsäure und (2) anschließende Oxidation des Methacroleins zu Methacrylsäure.

Ebenso wie bei der Herstellung der Acrylsäure wird nicht reine Methacrylsäure, sondern ein gasförmiges Gemisch erhalten, das neben der Methacrylsäure als Nebenkomponenten im wesentlichen nicht umgesetztes Methacrolein und/oder Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff, Sauerstoff, Essigsäure, Propionsäure, weitere Aldehyde und Maleinsäureanhydrid enthalten kann. Das erfindungsgemäße Verfahren wird insbesondere dann eingesetzt, wenn das Reaktionsgemisch, 0,02 bis 2 Gew.-% Methacrylsäure bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch und ansonsten im wesentlichen die gleichen entsprechenden Bestandteile wie bei der Herstellung der Acrylsäure enthält.

20

Stufe (b):

In Stufe (b) wird das in Stufe (a) erhaltene Reaktionsprodukt einer Kondensation, insbesondere einer Partial- oder Totalkondensation, unterzogen, wobei eine Lösung erhalten wird. Die Kondensation kann nach üblichen Verfahren ein- oder mehrstufig erfolgen, und die Art der Kondensation unterliegt dabei keiner besonderen Beschränkung. Vorteilhafterweise wird die Kondensation mit einem Direktkondensator durchgeführt, wobei bereits erzeugtes Kondensat mit dem heißen gasförmigen Reaktionsprodukt in Kontakt gebracht wird. Als Apparate für die Kondensation eignen sich insbeson-

30

dere Sprühwäscher, Venturiwäscher, Blasensäulen oder Apparate mit berieselten Oberflächen.

Die durch Partial- oder Totalkondensation des Reaktionsprodukts aus Stufe
5 (a) erhaltene Mischung enthält vorzugsweise 60 bis 99,5 Gew.-% Acrylsäure
bzw. Methacrylsäure, 0,1 bis 40 Gew.-% Wasser, daneben 0,1 bis 15
Gew.-% Verunreinigungen, insbesondere, jeweils bezogen auf 100 Gew.-%
Kondensat, 0,01 bis 5 Gew.-% Acrolein bzw. Methacrolein, 0,05 bis 5
Gew.-% Essigsäure, 0,01 bis 5 Gew.-% Propionsäure, 0,01 bis 5 Gew.-%
10 Formaldehyd, 0,01 bis 5 Gew.-% weitere Aldehyde und 0,01 bis 5 Gew.-%
Maleinsäure. Besonders bevorzugt wird bei der Kondensation ein Gemisch
erhalten, welches 93 bis 98 Gew.-% Acrylsäure bzw. Methacrylsäure, 1 bis
5 Gew.-% Wasser, daneben 0,5 bis 5 Gew.-% Verunreinigungen, insbeson-
dere, jeweils bezogen auf 100 Gew.-% Kondensat, 0,01 bis 3 Gew.-%
15 Acrolein bzw. Methacrolein, 0,1 bis 3 Gew.-% Essigsäure, 0,01 bis 3
Gew.-% Propionsäure, 0,01 bis 3 Gew.-% Formaldehyd, 0,01 bis 3 Gew.-%
weitere Aldehyde und 0,01 bis 3 Gew.-% Maleinsäure enthält.

20 Stufe (c):

In Stufe (c) wird die in Stufe (b) erhaltene Lösung, die Acrylsäure bzw.
Methacrylsäure enthält, kristallisiert. Somit wird die in der Kondensations-
stufe erhaltene Lösung direkt der Kristallisation zugeführt. Hierbei wird ohne
25 Zusatz eines Lösungsmittels, insbesondere ohne Zusatz eines organischen
Lösungsmittels, gearbeitet. Das verwendete Kristallisationsverfahren unterliegt
keiner Beschränkung. Die Kristallisation kann kontinuierlich oder diskon-
tinuierlich, einstufig oder mehrstufig durchgeführt werden. Vorzugsweise
erfolgt die Kristallisation einstufig. In einer anderen bevorzugten Ausführ-
30 rungsform der Erfindung wird die Kristallisation als fraktionierte Kristallisa-

tion durchgeführt. Üblicherweise werden bei fraktionierter Kristallisation alle Stufen, die ein Kristallinat erzeugen, das reiner ist als die zugeführte Acrylsäurelösung bzw. Methacrylsäurelösung, Reinigungsstufen genannt und alle anderen Stufen Abtriebsstufen genannt. Zweckmäßigerweise werden mehrstufige Verfahren hierbei nach dem Gegenstromprinzip betrieben, bei dem nach der Kristallisation in jeder Stufe das Kristallinat von der Mutterlauge abgetrennt wird und dieses Kristallinat der jeweiligen Stufe mit dem nächsthöheren Reinheitsgrad zugeführt wird, während der Kristallisationsrückstand der jeweiligen Stufe mit dem nächstniedrigen Reinheitsgrad zugeführt wird.

Vorteilhafterweise liegt die Temperatur der Lösung während der Kristallisation zwischen -25°C und $+14^{\circ}\text{C}$, insbesondere zwischen 12°C und -5°C . Der Feststoffgehalt im Kristallinator liegt vorteilhafterweise zwischen 0 und 80 g/100 g, bevorzugt zwischen 15 und 35 g Feststoff/100 g.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung erfolgt die Kristallisation durch Kühlung von Apparatewänden oder durch Verdampfung der Lösung im Vakuum. Bei der Kristallisation durch Kühlung wird die Wärme über Kratzkühler, die mit einem Rührkessel oder einem Behälter ohne Rührwerk verbunden sind, abgeführt. Der Umlauf der Kristallsuspension wird hierbei durch eine Pumpe gewährleistet. Daneben besteht auch die Möglichkeit, die Wärme über die Wand eines Rührkessels mit wandgängigem Rührer abzuführen. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform bei der Kühlungskristallisation ist die Verwendung von Kühltischekristallern, wie sie z.B. von der Fa. Gouda (Holland) hergestellt werden. Bei einer weiteren geeigneten Variante zur Kristallisation durch Kühlung wird die Wärme über herkömmliche Wärmeüberträger (bevorzugt Rohrbündel- oder Plattenwärmeüberträger) abgeführt. Diese Apparate besitzen im Gegensatz zu Kratzkühlern, Rührkesseln mit wandgängigen Rührern oder Kühltischekristallen keine Vorrichtung zur Vermeidung von Kristallschichten auf den wärmeübertragenden

Flächen. Wird im Betrieb ein Zustand erreicht, bei dem der Wärmedurchgangswiderstand durch Kristallschichtbildung einen zu hohen Wert annimmt, erfolgt die Umschaltung auf einen zweiten Apparat. Während der Betriebszeit des zweiten Apparats wird der erste Apparat regeneriert (vorzugsweise durch
5 Abschmelzen der Kristallschicht oder Durchspülen des Apparats mit ungesättigter Lösung). Wird im zweiten Apparat ein zu hoher Wärmedurchgangswiderstand erreicht, schaltet man wieder auf den ersten Apparat um usw. Diese Variante kann auch mit mehr als zwei Apparaten im Wechsel betrieben werden. Außerdem kann die Kristallisation durch eine herkömmliche
10 Verdampfung der Lösung im Vakuum erfolgen. In einer weiteren vorteilhaften Ausführung der Erfindung erfolgt die Kristallisation in Apparaten, in denen die Kristalle im Kristallisationsapparat an gekühlten Flächen aufwachsen, d.h. im Apparat fixiert sind (z.B. Schichtkristallisationsverfahren der Firma Sulzer Chemtech (Schweiz) oder Statisches Kristallisationsverfahren der
15 Firma BEFS PROKEM (Frankreich)).

Stufe (d):

20 In Stufe (d) werden die in Stufe (c) erhaltenen Acrylsäurekristalle bzw. Methacrylsäurekristalle von der Mutterlauge abgetrennt. Für den Fall der Schichtkristallisation oder der Statischen Kristallisation kann die Trennung der Kristalle von der Mutterlauge im Kristallisationsapparat selbst erfolgen, da die Kristalle im Apparat fixiert sind und die Mutterlauge durch Ab-
25 fließenlassen aus dem Apparat entfernt werden kann. Die Entfernung der Kristalle aus dem Kristallisationsapparat erfolgt durch Aufschmelzen der Kristalle und nachfolgendes Abfließenlassen der Schmelze. Für den Fall der Suspensionskristallisation eignen sich alle bekannten Verfahren der Fest-Flüssig-Trennung. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung
30 werden die Kristalle durch Filtrieren und/oder Zentrifugieren von der Mut-

terlauge abgetrennt. Vorteilhafterweise wird dem Filtrieren oder Zentrifugieren eine Voreindickung der Suspension, zum Beispiel durch Hydrozyklon(e), vorgeschaltet. Zum Zentrifugieren eignen sich alle bekannten Zentrifugen, die diskontinuierlich oder kontinuierlich arbeiten. Am vorteilhaftesten werden
5 Schubzentrifugen verwendet, die ein- oder mehrstufig betrieben werden können. Daneben eignen sich auch Schneckensiebzentrifugen oder Schneckenaustragszentrifugen (Dekanter). Eine Filtration erfolgt vorteilhafterweise mittels Filternutschen, die diskontinuierlich oder kontinuierlich, mit oder ohne Rührwerk, oder mittels Bandfilter betrieben werden. Allgemein kann
10 das Filtrieren unter Druck oder im Vakuum erfolgen.

Während und/oder nach der Fest-Flüssig-Trennung können weitere Verfahrensschritte zur Steigerung der Reinheit der Kristalle bzw. des Kristallkuchens vorgesehen werden. In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung der
15 Erfindung schließt sich nach dem Abtrennen der Kristalle von der Mutterlauge ein ein- oder mehrstufiges Waschen und/oder Schwitzen der Kristalle oder des Kristallkuchens an. Beim Waschen liegt die Waschflüssigkeitsmenge geeigneterweise zwischen 0 und 500 g Waschflüssigkeit/100 g Kristallisat, vorzugsweise zwischen 30 und 200 g Waschflüssigkeit/100 g Kristallisat. Die
20 verwendete Waschflüssigkeit unterliegt keiner Einschränkung. Vorteilhafterweise wird jedoch mit Reinprodukt gewaschen, d.h. mit einer Flüssigkeit, die Acrylsäure bzw. Methacrylsäure enthält, deren Reinheit höher ist als die des zu waschenden Kristallkuchens. Daneben ist auch eine Wäsche mit Wasser möglich. Das Waschen kann in hierfür üblichen Apparaten erfolgen.
25 Vorteilhafterweise werden Waschkolonnen, in denen die Abtrennung der Mutterlauge und das Waschen in einem Apparat erfolgen, Zentrifugen, die ein- oder mehrstufig betrieben werden können, oder Filternutschen oder Bandfilter verwendet. Das Waschen kann auf Zentrifugen oder Bandfiltern ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Hierbei kann die Waschflüssigkeit
30 im Gegenstrom zum Kristallkuchen geführt werden.

Beim Schwitzen handelt es sich um ein lokales Abschmelzen verunreinigter Bereiche. Vorteilhafterweise beträgt die Schwitzmenge zwischen 0 und 100 g abgeschmolzenes Kristallinat/100 g Kristallinat vor dem Schwitzen, vorzugsweise zwischen 5 und 35 g abgeschmolzenes Kristallinat/100 g Kristallinat.

5 Besonders bevorzugt ist die Durchführung des Schwitzens auf Zentrifugen oder Bandfiltern. Auch die Durchführung einer Kombination aus Waschen und Schwitzen in einem Apparat kann geeignet sein.

Die Acrylsäurekristalle bzw. Methacrylsäurekristalle nach der Fest-Flüssig-
10 Trennung und ggf. weiterem Waschen und/oder Schwitzen stellen die gereinigte Säure aus dem Verfahren dar. Die Reinheit der erhaltenen Kristalle beträgt in der Regel 97 bis 99,99 Gew.-% Acrylsäure bzw. Methacrylsäure, insbesondere 98,5 bis 99,9 Gew.-% Acrylsäure bzw. Methacrylsäure. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Kristalle enthalten nur-
15 mehr ganz geringe Mengen an Verunreinigungen, wie Essigsäure, Maleinsäure oder Aldehyde.

Falls gewünscht, kann die gereinigte Säure nach bekannten Methoden verestert oder nach bekannten Methoden weiter gereinigt werden. In einer
20 vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung schließt sich an Stufe (d) die unten erläuterte Stufe (e) an.

Stufe (e):

25

In Stufe (e) wird die nach Abtrennung der Kristalle zurückbleibende Mutterlauge wenigstens teilweise direkt in die Kristallisationsstufe (c) zurückgeführt. Der Anteil der zurückgeführten Mutterlauge liegt zwischen 0 und 100 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 20 und 80 Gew.-%.

30

Die Figur zeigt ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Über Leitung 2 und Verdichter 3 wird den Synthesereaktoren 4 und 5 Luft zugeführt. Zusätzlich wird dem Reaktor 4 über die Leitung 9 von dem Verdichter 6 verdichtetes Kreiskgas, das im wesentlichen aus Stickstoff, Kohlenoxiden und nicht umgesetzten Edukten besteht, zusammen mit aus der Leitung 1 stammendem Propen bzw. Isobuten zugeführt. Im Synthesereaktor 4 findet die erste Stufe der zweistufigen Gasphasenoxidation statt, nämlich die Oxidation von Propen bzw. Isobuten zu dem entsprechenden Acrolein. Im Synthesereaktor 5 wird dann das Acrolein zu der entsprechenden Säure oxidiert. Hierbei entsteht ein gasförmiges Produktgemisch, das neben der Säure weitere, oben genannte Verunreinigungen enthält. Dieses wird über die Leitung 7 dem Kondensator 8 zugeführt, in dem es abgekühlt und zu einer Lösung kondensiert wird. Der nichtkondensierte Teil des Produktgemischs wird über die Leitung 9 abgeführt, wobei ein Teil als Kreiskgas, wie oben beschrieben, dem Reaktor 4 zurückgeführt wird und der andere Teil, vorzugsweise 50% des Gesamtstroms der Leitung 9, als Abgas aus der Anlage über die Leitung 10 abgeführt wird. Die im Kondensator 8 entstehende Lösung wird über die Leitung 11 der Kristallisationsvorrichtung 12 zugeführt, in der die Kristallisation durchgeführt wird. Die Mutterlauge aus der Kristallisation wird zusammen mit dem Kristallisat über Leitung 13 einem geeigneten Apparat 14 zur Fest-Flüssig-Trennung zugeführt, wobei über die Leitung 15 das Kristallisat und über die Leitung 16 die Mutterlauge abgeführt wird. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird wenigstens ein Teil der Mutterlauge über die Leitung 17 der Kristallisation wieder zugeführt (in Leitung 11 und Kristallisationsvorrichtung 12). Somit wird über die Leitung 15 die gereinigte Rohsäure abgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet gegenüber den bisher bekannten Verfahren den Vorteil, daß nach Kondensation des bei der Gasphasenoxida-

tion entstehenden Produktgemischs direkt aus der bei der Kondensation entstehenden Lösung durch Kristallisation eine Rohsäure mit sehr guter Qualität erhalten wird. Beim Einsatz einer Kristallisation mit mehr als einer Reinigungsstufe kann direkt eine Reinsäure erzeugt werden, wobei anders als
5 in den oben genannten Schriften, kanadisches Patent 790 625, JP-A-7 082 210 und EP-A-0 616 998 keine Vorreinigung erfolgen muß.

Ein weiterer wichtiger Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß das Verfahren relativ kalt durchgeführt wird, d.h. der Hauptstrom an Acryl-
10 säure bzw. Methacrylsäure wird direkt über Kondensation und Kristallisation als Produkt aus dem Prozeß geführt. Da anders als im Stand der Technik kein Hilfsstoff zugesetzt wird und somit keine hohe thermische Belastung (insbesondere bei hohen Säuregehalten) zur Abtrennung dieses Hilfsstoffes erforderlich ist, werden Polymerisationsprobleme und der Einsatz von Pro-
15 zeßstabilisatoren, wie sie im Stand der Technik hierbei auftreten, verringert. Außerdem wird damit auch das Fouling vermieden oder reduziert. Es ist überraschend, daß es möglich ist, durch Gasphasenoxidation und Kondensation erhaltene Acrylsäurelösungen bzw. Methacrylsäurelösungen direkt kristallisieren zu können, und daß hiermit Produkte sehr hoher Reinheit erhalten
20 werden. Insbesondere war es überraschend, daß dies auch bei wäßrigen Kondensaten möglich ist.

Die Erfindung wird anhand des folgenden Beispiels, das eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung darstellt, näher erläutert.

25

Beispiel

In einen 3 l Rührbehälter aus Glas (Doppelmantel, Wendelrührer) wurden
30 2,3 kg des folgenden Gemisches vorgelegt: 77,8 Gew.-% Acrylsäure; 4,01

Gew.-% Essigsäure; 1,07 Gew.-% Maleinsäure; 3,66 Gew.-% Formaldehyd und 13,46 Gew.-% Wasser. Dieses Gemisch entspricht in der Darstellung der Figur dem Strom in Leitung 11, der aus dem Kondensator 8 kommt. Diese Lösung wurde durch Kühlung über den Doppelmantel des Kristallisators von Raumtemperatur auf -0,9 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur
5 bildeten sich erste Acrylsäurekristalle. Die weitere Abkühlung auf -4,4 °C erfolgte in 3 h 54 min. Bei dieser Temperatur wurde ein Feststoffgehalt von 35,5 g Feststoff/100 g Suspension erhalten. 218,7 g der Suspension wurden bei -4,4 °C auf einer Zentrifuge bei 2000 U/min und einer Schleuderzeit
10 von 1 min in 77,76 g Kristalle und 140,94 g Mutterlauge getrennt. Anschließend wurden die Kristalle mit 40 g reiner Acrylsäure mit einem Acrylsäuregehalt von mehr als 99,6% auf der Zentrifuge 1 min lang gewaschen.

15 Die Analyse der Kristalle ergab folgende Zusammensetzung:

Acrylsäure	98,97 Gew.-%
Essigsäure	0,321 Gew.-%
Maleinsäure	0,0204 Gew.-%
20 Formaldehyd	0,119 Gew.-%
Wasser	0,43 Gew.-%

Somit führt das erfindungsgemäße Verfahren zu einer Acrylsäure, die gegen-
25 über der eingesetzten Acrylsäure eine hohe Reinheit aufweist.

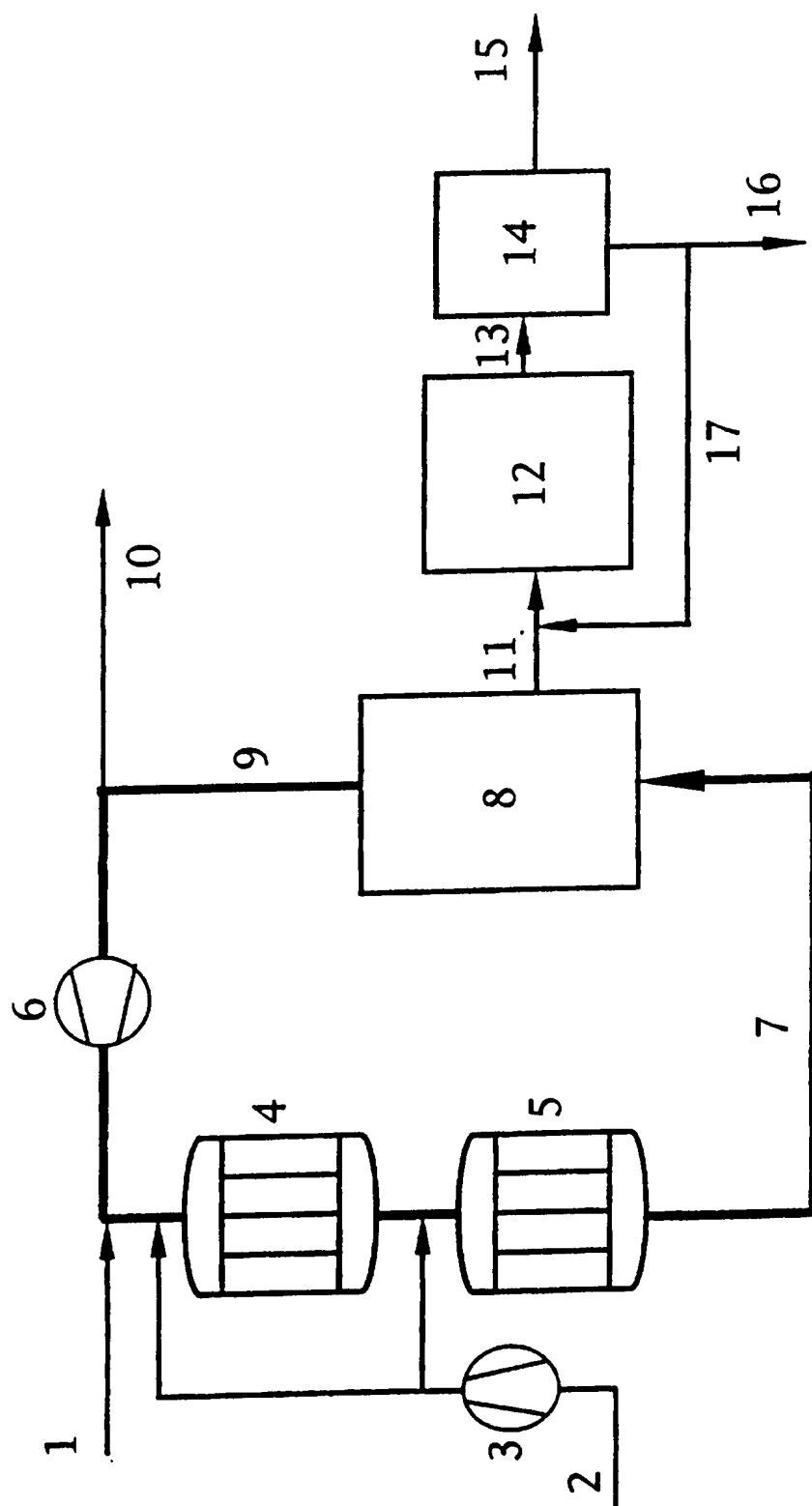
Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure oder Methacrylsäure durch:
 - 10 (a) Herstellung eines gasförmigen Produktgemischs, das im wesentlichen die Zusammensetzung eines Reaktionsgemischs der katalytischen Gasphasenoxidation von C₃-/C₄-Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen und/oder -Alkanalen und/oder Vorstufen davon zu Acrylsäure oder Methacrylsäure hat,
gekennzeichnet durch
 - 15 (b) Kondensation des gasförmigen Produktgemischs,
 - (c) Kristallisation der Acrylsäure oder Methacrylsäure aus der in Stufe (b) erhaltenen Lösung und
 - (d) Abtrennung der erhaltenen Kristalle aus der Mutterlauge.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die weitere Stufe (e) einer wenigstens teilweisen Rückführung der Mutterlauge aus Stufe (d) in Stufe (c).
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe (a) das gasförmige Produktgemisch durch katalytische Gasphasenoxidation von Propen, Acrolein, tert.-Butanol, Isobuten, Isobutan, Isobutyraldehyd, Methacrolein, Isobuttersäure oder Methyl-tert.-butylether hergestellt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensation als Partial- oder Totalkondensation in Stufe (b) einstufig oder mehrstufig durchgeführt wird.
- 5 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristallisation in Stufe (c) einstufig oder mehrstufig durchgeführt wird.
- 10 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Lösung während der Kristallisation in Stufe (c) zwischen -25 °C und +14 °C liegt.
- 15 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Kristallisation in Stufe (c) die Wärme durch Kühlung von Apparatewänden oder durch Verdampfung der Lösung im Vakuum abgeführt wird.
- 20 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristalle in Stufe (d) durch Filtrieren und/oder Zentrifugieren von der Mutterlauge abgetrennt werden.
- 25 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die in Stufe (d) abgetrennten Kristalle wenigstens einem Waschen und/oder Schwitzen unterzogen werden.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe (e) zwischen 20 und 80 Gew.-% der Mutterlauge in die Stufe (c) zurückgeführt werden.

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/03630

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07C57/04 C07C51/43

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 616 998 A (SULZER CHEMTECH AG) 28 September 1994 cited in the application see page 2, line 6 - line 11 see page 3, line 4 - line 39 see page 3, line 44 - line 47 see page 5, line 25 - line 39 see page 7, line 2 - line 13 see claims 1-21	1-10
X	DE 26 06 364 A (BASF AG) 1 September 1977 see page 5, line 7 - line 8 see page 10; example 2 see claims 1-4	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 November 1997

Date of mailing of the international search report

21.11.97

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klag, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Patent Application No
PCT/EP 97/03630

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0616998 A	28-09-94	CN 1105014 A DE 59400240 D ES 2086990 T JP 7048311 A US 5504247 A	12-07-95 05-06-96 01-07-96 21-02-95 02-04-96
DE 2606364 A	01-09-77	BE 851489 A CH 618097 A FR 2341343 A GB 1572423 A GB 1572424 A JP 52107277 A NL 7701427 A,B US 4493719 A	16-08-77 15-07-80 16-09-77 30-07-80 30-07-80 08-09-77 22-08-77 15-01-85

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 97/03630

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07C57/04 C07C51/43

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 616 998 A (SULZER CHEMTECH AG) 28. September 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 6 - Zeile 11 siehe Seite 3, Zeile 4 - Zeile 39 siehe Seite 3, Zeile 44 - Zeile 47 siehe Seite 5, Zeile 25 - Zeile 39 siehe Seite 7, Zeile 2 - Zeile 13 siehe Ansprüche 1-21	1-10
X	DE 26 06 364 A (BASF AG) 1. September 1977 siehe Seite 5, Zeile 7 - Zeile 8 siehe Seite 10; Beispiel 2 siehe Ansprüche 1-4	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. November 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21. 11. 97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Klag, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 97/03630

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0616998 A	28-09-94	CN 1105014 A	12-07-95
		DE 59400240 D	05-06-96
		ES 2086990 T	01-07-96
		JP 7048311 A	21-02-95
		US 5504247 A	02-04-96

DE 2606364 A	01-09-77	BE 851489 A	16-08-77
		CH 618097 A	15-07-80
		FR 2341343 A	16-09-77
		GB 1572423 A	30-07-80
		GB 1572424 A	30-07-80
		JP 52107277 A	08-09-77
		NL 7701427 A,B	22-08-77
		US 4493719 A	15-01-85
